

Krzysztof LEWANDOWSKI, Kazimierz PISZCZEK, Marcin KACZMAREK

## **REOLOGICZNE WŁASNOŚCI KOMPOZYTÓW POLIMEROWO-DRZEWNYCH**

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono wyniki badań reologicznych kompozytów polipropylenu (PP) z mączką drzewną (WF) o określonej wielkości cząstek. Udział WF w kompozycie wynosił 10%, 30%, 50%. Dla otrzymanych kompozytów wyznaczono krzywe lepkości skorygowanej, krzywe płynięcia oraz wyznaczono wykładniki płynięcia. Dokonano oceny wpływu stężenia oraz wielkości cząstek napelnacza drzewnego na lepkość oraz własności pseudoplastyczne kompozytów polimerowo-drzewnych.

**Słowa kluczowe:** WPC, reologia, kompozyty polimerowo-drzewne

### **1. WSTĘP**

#### **1.1. Kompozyty polimerowo drzewne (WPC)**

Poszukiwania nowych materiałów o szczególnych własnościach, jakich nie uzyskują tradycyjne materiały konstrukcyjne, przyczyniły się do dużego zainteresowania materiałami kompozytowymi [3]. Kompozyt definiuje się jako tworzywo złożone z co najmniej dwóch składników (osnowy i wzmocnienia) tak dobranych, aby każdy, zachowując swoje własności, nadawał kompozytowi jako całości własności lepsze i/lub nowe (dodatkowe) [13].

Powyższa definicja ujmuje główny cel tworzenia nowych kompozytów; określa możliwość projektowania i wpływania na własności ostatecznego produktu, które zdeterminowane są przez rodzaj i zawartość poszczególnych składników kompozytu [3, 12]. Wytwarzanie kompozytów zalicza się do fizycznej modyfikacji polimerów, pozwalającej na poprawę własności mechanicznych, przetwórczych, odporności cieplnej lub chemicznej z jednoczesnym obniżeniem ceny [12]. Jedną z metod modyfikacji tworzyw termoplastycznych jest użycie jako napelnacza drewna. Otrzymane kompozyty polimerowo-drzewne, w literaturze światowej nazywane są WPC (*wood-polymer composites*), jak wynika to z definicji kompozytu, mają cechy powodujące ich przewagę nad drewnem i tworzywem termoplastycznym. Zalety drewna to mała gęstość, niskie własno-

---

dr hab. Kazimierz PISZCZEK prof. nadzw. UTP, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy,  
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz,  
e-mail: Kazimierz.Piszczek@utp.edu.pl

mgr inż. Krzysztof LEWANDOWSKI, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział  
Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz,  
e-mail: krzysztof.lewandowski@utp.edu.pl

inż. Marcin KACZMAREK, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy

ści cierne, relatywnie niski koszt oraz zdolność do biodegradacji, zaś jego wady kompensowane są przez osnowę polimerową. Wytwory z WPC można stosować jako zamiennik drewna w warunkach, gdy wyrób narażony jest na częsty lub stały kontakt z wodą np. pomosty, tarasy, baseny, ławki, a także w budownictwie, przemyśle motoryzacyjnym, architekturze ogrodowej [10, 15].

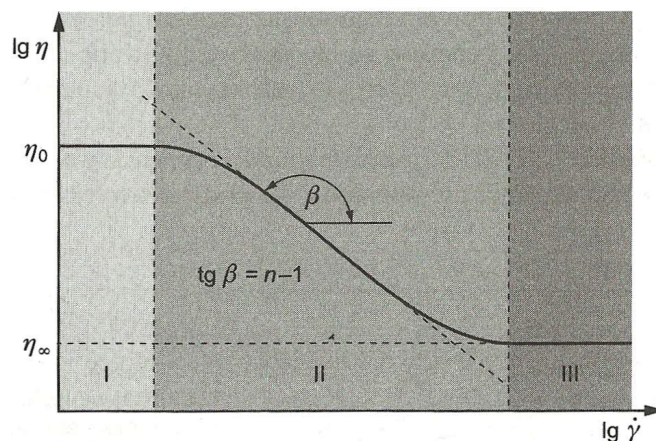
Połączenie naturalnego biodegradowalnego drewna z tworzywem polimerowym sprawia, że WPC uważane są za produkty ekologiczne, a aspekt ten tym bardziej jest wyraźny, gdy oba surowce pochodzą z recyklingu. Dodatkową zaletą kompozytów jest możliwość ich wielokrotnego przetwarzania [1, 4, 10].

Wprowadzając do osnowy polimerowej bardzo duże ilości napelnacza (nawet 70% wag.), można spodziewać się zdecydowanej zmiany własności przetwórczych nowego materiału. Poznanie charakterystyki reologicznej (zdolności do płynięcia w stanie uplastycznionym), jest czynnikiem determinującym wdrożenie do produkcji przemysłowej określonego tworzywa polimerowego, daje dodatkowo możliwość późniejszej kontroli procesu przetwórstwa oraz znacząco ułatwia proces projektowania i wykonywania narzędzi przetwórczych [2, 5].

## 1.2. Reologia tworzyw polimerowych

Oznaczanie własności przetwórczych w głównej mierze polega na wyznaczeniu lepkości, czyli oporów stawianych przez uplastycznione tworzywa podczas płynięcia.

Tworzywa polimerowe w stanie uplastycznionym wykazują cechy płynów nienewtonowskich rozrzedzanych ścinaniem, co oznacza, że lepkość polimerów zależy od szybkości ścinania i maleje wraz z jej wzrostem (rys. 1).



Rys. 1. Charakterystyczna krzywa lepkości polimerów, I – pierwszy zakres newtonowski płynięcia, II – zakres nienewtonowskiego płynięcia, III – drugi zakres newtonowskiego płynięcia,  $n$  – wykładnik (płynięcia) prawa potęgowego,  $\eta_0$  – lepkość zerowa,  $\eta_\infty$  – lepkość dla szybkości ścinania dążącej do nieskończoności [14]

Fig. 1. Viscosity curve of polymers; I – first range of Newtonian flow, II – range of non-Newtonian flow, III – second range of Newtonian flow,  $\eta_0$  – zero shear viscosity,  $n$  – power law index,  $\eta_\infty$  – viscosity at infinite shear rate [14]

Do wyznaczania własności reologicznych powszechnie stosuje się reometry kapilarne. Pomiar przy ich użyciu polega na przetłoczeniu tworzywa przez kapilarę o określonym promieniu  $R_k$  i długości  $L_k$  przy określonym objętościowym natężeniu przepływu  $Q$  oraz pomiarze spadku ciśnienia  $\Delta p$  wywołanym tarciem wewnętrznym materiału, na długości kapilary pomiarowej.

Lepkość skorygowana ( $\eta_w$ ) stopionego polimeru w warunkach pomiaru wyznacza się z zależności:

$$\eta_w = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (1)$$

gdzie naprężenie styczne ( $\tau_w$ ) na ścianie kapilary definiowane jest jako:

$$\tau_w = \frac{\Delta p}{2L_k} R_k \quad (2)$$

zaś skorygowana szybkość ( $\dot{\gamma}_w$ ) ścinania opisana jest wzorem:

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_a \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad (3)$$

gdzie nieskorygowana szybkość ścinania ( $\dot{\gamma}_a$ ) określona jest zależnością:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R_k^3} \quad (4)$$

Wykładnik płynięcia  $n$  z równania 3 wyznacza się z prawa potęgowego Ostwalda:

$$\tau_w = k\dot{\gamma}^n \quad (5)$$

które po przekształceniu można przedstawić jako funkcję:

$$\log(\tau_w) = f(\log(\dot{\gamma}_a)) \quad (6)$$

W przypadku kompozytów WPC i nienapełnionej osnowy polimerowej, w badanym zakresie szybkości ścinania powinna być prostą a  $n$  jest wówczas współczynnikiem kierunkowym tej prostej.

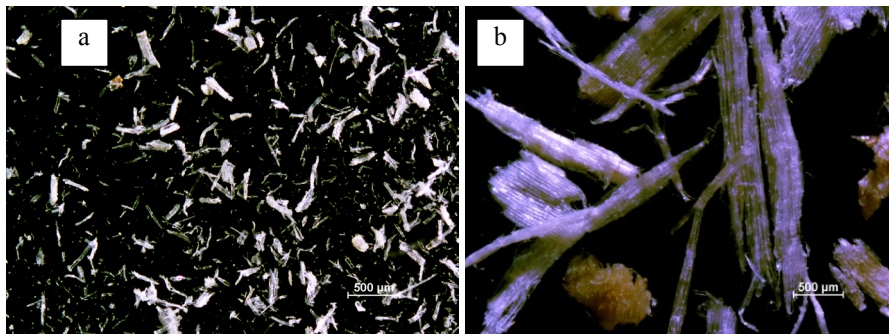
Dokonując pomiarów  $\Delta p$  przy kilku różnych wartościach  $Q$  (zależnych od szybkości przesuwu tłoka), można wyznaczyć krzywą lepkości  $\eta = f(\dot{\gamma})$ .

Obliczenie rzeczywistej wartości lepkości tworzyw polimerowych wymaga dodatkowych poprawek uwzględniających odstępstwa od warunków modelowych. Metody ich określenia i wpływ na wyznaczane wartości opisano w pracach [6-9].

## 2. METODYKA BADAŃ

Jako osnowę kompozytów wykorzystano polipropylen (PP) Moplen HP 400R produkcji Basell Orlen o gęstości  $d = 0,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  i masowym wskaźniku szybkości płynięcia (MFR) ( $190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$ ) =  $25 \text{ g}\cdot 10 \text{ min}^{-1}$ . Napełniacz stanowiły frakcje sitowe (cząstki wielkości 0,08-0,1 mm i 0,4-0,8 mm) wydzielone z mączki drzewnej (WF) produkcji J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG (rys. 2).

Tworzywo polimerowe uplastyczniano w komorze gniotownika (ZAMAK Mercator) w temperaturze  $190^\circ\text{C}$  przez 5 min przy prędkości obrotowej głównego rotora  $30 \text{ min}^{-1}$ , następnie dodawano mączkę drzewną w ilości 10%, 30% lub 50% łącznej masy otrzymywanego kompozytu i mieszano przez kolejne 3 min. Otrzymany jednorodny kompozyt studzono, a następnie rozdrabniano za pomocą młynka laboratoryjnego z frezem ślimakowym. Przemiały o zróżnicowanym składzie poddano analizie reologicznej za pomocą reometru kapilarnego Dynisco LCR 7001. Temperatura pomiaru wynosiła  $190^\circ\text{C}$ . Zastosowano dysze o średnicy kanału  $D = 2 \text{ mm}$  i długości  $L = 80 \text{ mm}$ . Wyznaczono ciśnienie uplastycznionej kompozycji polimerowej przed wejściem do dyszy pomiarowej przy określonym objętościowym natężeniu przepływu z zakresu odpowiadającemu od  $15 \text{ s}^{-1}$  do  $912 \text{ s}^{-1}$  nieskorygowanej szybkości ścinania. Na tej podstawie, dla badanych układów, za pomocą procedury opisanej wzorami (1)-(6) wyznaczono krzywe lepkości oraz wykładniki płynięcia  $n$ .

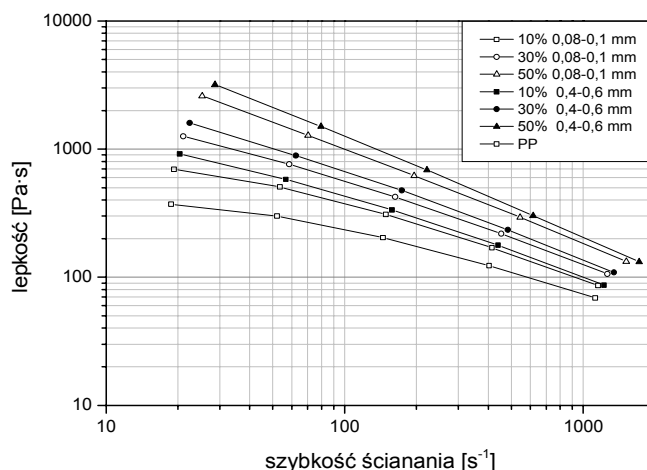


Rys. 2. Obrazy mączki drzewnej: a – frakcja 0,08-0,1 mm, b – frakcja 0,4-0,6 mm  
Fig. 2. Images of wood flour : a – fraction 0,08-0,1 mm, b – fraction 0,4-0,6 mm

## 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na rysunku 3 przedstawiono krzywe lepkości skorygowanej wyznaczone dla WPC z różnym udziałem mączki drzewnej. Wraz ze zwiększeniem udziału napełniacza obserwuje się nawet 9-krotny wzrost wartości lepkości uplastycznionego kompozytu (przy wartości  $30 \text{ s}^{-1}$ ) w stosunku do polipropylenu. Przy większych wartościach skorygowanej szybkości ścinania ( $1000 \text{ s}^{-1}$ ) wyznaczona lepkość materiału, zawierającego 50% mączki drzewnej, jest tylko 2,5-krotnie wyższa od tworzywa polimerowego stanowiącego osnowę badanych materiałów.

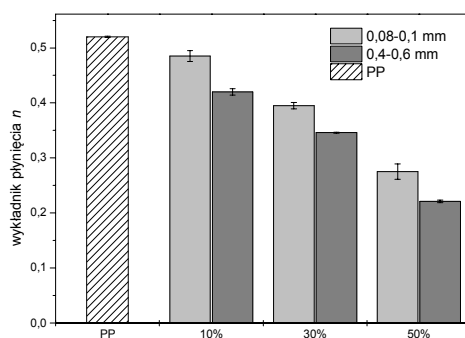
Zaobserwowano niższą wartość lepkości kompozytów zawierających mniejszą frakcję mączki drzewnej. Różnica ta jest najbardziej znacząca dla kompozytów z największym analizowanym udziałem mączki drzewnej i wynosi 30% w niskich wartościach szybkości ścinania. Ulega ona zmniejszeniu do ok. 12% wraz ze wzrostem wartości szybkości ścinania do  $1000 \text{ s}^{-1}$ .



Rys. 3. Krzywe lepkości PP i kompozytów PP z różnym udziałem mączki drzewnej z podziałem na frakcje

Fig. 3. Viscosity curve of PP and PP composites with different content and particle size of wood flour

Analizę przebiegu krzywych lepkości uzupełniono o wyznaczenie wykładnika płynięcia  $n$ , który odzwierciedla pseudoplastyczne własności badanego tworzywa polimerowego. Wyznaczone średnie wartości  $n$  wraz z odchyleniem standardowym z pięciu prób dla analizowanych kompozytów z uwzględnieniem osnowy PP przedstawiono na rysunku 4.

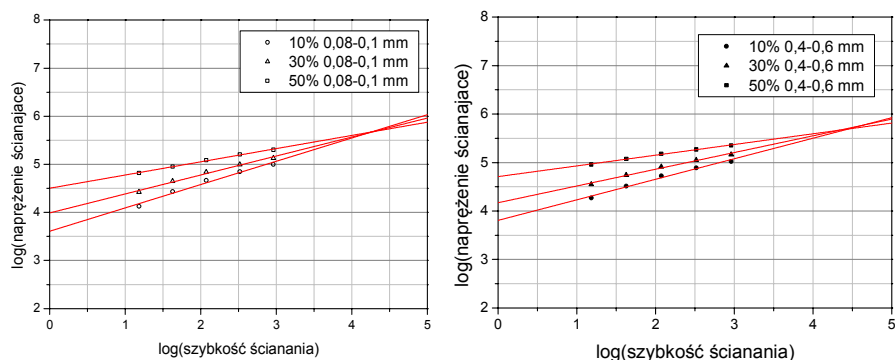


Rys. 4. Zestawienie wartości wykładnika płynięcia PP i kompozytów PP z różnym udziałem mączki drzewnej z podziałem na frakcje

Fig. 4. The value of power law index for PP and PP composites with different content and particle size of wood flour

Zaobserwowano wyraźne zmniejszenie się wartości  $n$  wraz ze wzrostem udziału mączki drzewnej w kompozycie oraz ze zwiększeniem się wielkości cząstek napelniacza w kompozycie zawierającym tą samą ilość WF. Oznacza to, że zgodnie z prawem potęgowym Ostwalda (równanie 5) zwiększenie się szybkości przepływu będzie w mniejszym stopniu wpływało na wzrost wartości naprężenia stycznego, w związku z tym obserwować można większy wpływ szybkości ścinania na rozrzedzanie kompozytów o większym udziale mączki drzewnej. W takim przypadku przy wzroście szybkości ścinania różnica lepkości kompozytów o różnej zawartości WF zmniejsza się, a w określonych warunkach przepływu powinna osiągnąć tą samą wartość.

Zestawiając krzywe płynięcia (rys. 5), określone jako proste zgodnie z zależnością 3, a następnie ekstrapolując je do wyższych wartości szybkości ścinania zaobserwować można, że w określonych warunkach przepływu proste przecinają się w niewielkim zakresie naprężenia ścinającego i szybkości ścinania. Po odczytaniu wartości oszacować można warunki, w których wzrost stężenia mączki drzewnej w rozpatrywanym zakresie jej udziału nie będzie wpływał na zmianę własności przetwórczych WPC.



Rys. 5. Zależność wartości logarytmu z naprężenia ścinającego od wartości logarytmu z szybkości ścinania wyznaczone dla kompozytów PP z różnym udziałem mączki drzewnej; frakcja mączki drzewnej 0,08-0,1 mm po lewej, frakcja mączki drzewnej 0,4-0,6 mm po prawej

Fig. 5. Logarithm of the shear stress versus logarithm of the shear rate for PP composites with different content and particle size of wood flour (on the left – 0,08-0,1 mm, on the right 0,4-0,6 mm)

W przypadku kompozytu zawierającego większe cząstki napelniacza krzywe płynięcia przecinają się w zakresie  $516400 (\pm 38200)$  Pa dla  $30800 (\pm 2800)\text{s}^{-1}$ , odpowiednio dla drugiego badanego napelniacza  $466200 (\pm 13800)$  Pa dla  $17900 (\pm 1300)\text{s}^{-1}$ . Punkt taki można interpretować jako warunki krytyczne, w których przepływ tworzywa kompozytowego wpływa na całkowitą orientację cząstek napelniacza wewnątrz kanału pomiarowego, zaś przy ścianie kapilary następuje tylko ruch poszczególnych lamelarnych warstw tworzywa.

Należy dodać, iż są to dane szacunkowe i dokładne ich określenie wymaga przeprowadzenia dalszych badań celem poznania natury przepływu WPC w stanie uplastycznionym przy tak wysokich wartościach szybkości ścinania. Ze względu na duże wymiary cząstek niemożliwe jest poszerzenie zakresu pomiarowego poprzez zastosowanie dyszy pomiarowej o mniejszej średnicy, możliwość taką powinno dać natomiast zastosowanie urządzeń pomiarowych o specjalnej konstrukcji np. przedstawionych w publikacji [11].

#### 4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania potwierdzają słuszność stosowania podstawowych praw opisujących przepływ tworzyw polimerowych w stanie uplastycznionym do analizy kompozytów polimerowo-drzewnych. Zaobserwowano wyraźny wpływ wzrostu stężenia mączki drzewnej na zwiększenie się wartości lepkości kompozytów oraz zmniejszenie się wartości wykładnika płynięcia, co jest jednoznaczne ze zmniejszeniem się różnicy w omawianych własnościach przetwórczych wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Na podstawie badań możliwe jest oszacowanie punktu krytycznego, w którym przy określonej szybkości ścinania nie powinno już obserwować się wyraźnej różnicy w lepkości badanych WPC.

#### LITERATURA

- [1] ASHORI A.: Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries! *Bioresource Technology* 99, 2008, 4661-4667.
- [2] HRISTOV V.: *Composite Interfaces* 16, 2009, 731-750.
- [3] HYL A., ŚLEZIONA J.: *Kompozyty – elementy mechaniki i projektowania*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2004.
- [4] JIANG H., KAMDEM D.P.: Development of Poly(vinyl chloride)/Wood Composites. A Literature Review. *Jurnal of Vinyl&Additive Technology* 10, 2004, 59-69.
- [5] KŁOZIŃSKI A., KRUSZELNICKA I., STERZYŃSKI T.: Pomiary właściwości reologicznych „in line” w linii wycłaczarskiej. Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych, praca zbiorowa pod red. J. Koszkuła. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, 2002.
- [6] KŁOZIŃSKI A., STERZYŃSKI T. Ocena poprawki Bagleya na podstawie pomiarów w linii wycłaczarskiej. *Polimery* 50(6), 2005, 455-462.
- [7] KŁOZIŃSKI A., STERZYŃSKI T.: Ocena poprawek w pomiarach reometrycznych polietylenu. Cz. I, Poślizg przy ścianie kanał. *Polimery* 52(7-8), 2007, 583-590.
- [8] KŁOZIŃSKI A., STERZYŃSKI T.: Ocena poprawek w pomiarach reometrycznych polietylenu. Cz. II. Wykładnik płynięcia, poprawka Rabinowitscha. *Polimery* 52(11-12), 2007, 855-862.
- [9] KŁOZIŃSKI A., STERZYŃSKI T., SAMUJŁO B.: The impact of flow induced changes of polymers density on rheological measurements. *Polimery* 54(1), 2009, 57-61.
- [10] KLYOSOV A. *Wood – Plastic Composites*. Wiley – Interscience. Hoboken, 2007.
- [11] MIROWSKI J., TOMASZEWSKA J., LEWANDOWSKI K., ZAJCHOWSKI S.: Narzędzie przetwórcze do wyznaczania charakterystyki reologicznej tworzyw polimerowych, zgłoszenie na wzór użytkowy, PL 120708, 2012.
- [12] OWSIAK Z.: *Materiały kompozytowe wybrane zagadnienia*. Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce, 2006.
- [13] [www.encyklopedia.pwn.pl](http://www.encyklopedia.pwn.pl).

- [14] WILCZYŃSKI K.: Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa, 2001.
- [15] ZAJCHOWSKI S., TOMASZEWSKA J., RYSZKOWSKA J., STERZYŃSKI T.: Zjawiska reologiczne podczas przetwórstwa WPC. Przetwórstwo materiałów polimerowych. Red. J. Koszkuł, E. Bociąga, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 2008.

## **RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WOOD POLYMER COMPOSITES**

**Summary:** The paper presents the results of rheological properties of composites of polypropylene (PP) with wood flour (WF) with a specified particle size. WF participation in the composite was 10%, 30%, 50%. Viscosity corrected curves, flow curves and power law index  $n$  had been determined for the composites. The influence of the concentration and particle size of the filler on the viscosity and pseudoplastic properties of wood-polymer composites had been described too.

**Key words:** WPC, Wood-polymer composites, rheology